

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004 年11 月18 日 (18.11.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/100280 A1

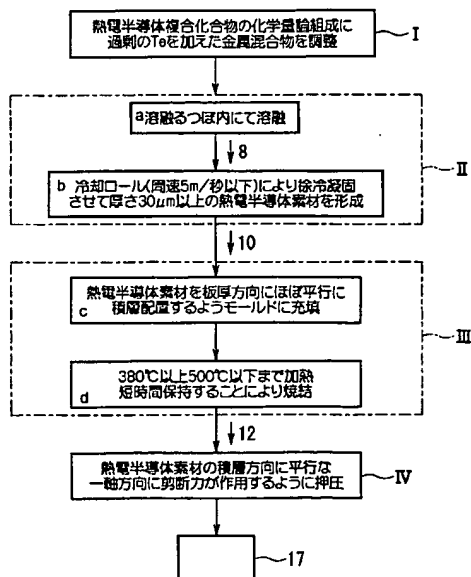
- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: H01L 35/34, 35/16, B22D 11/06, C22C 28/00
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/006493
- (22) 国際出願日: 2004 年5 月7 日 (07.05.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2003-130618 2003 年5 月8 日 (08.05.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 石川島播磨重工業株式会社 (ISHIKAWAJIMA-HARIMA HEAVY INDUSTRIES CO., LTD.) [JP/JP]; 〒100-8182 東京都千代田区大手町二丁目2番1号 Tokyo (JP).

- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 太田 稔智 (OTA, Toshinori) [JP/JP]; 〒100-8182 東京都千代田区大手町二丁目2番1号 石川島播磨重工業株式会社内 Tokyo (JP). 吉澤 廣喜 (YOSHIZAWA, Hiroki) [JP/JP]; 〒100-8182 東京都千代田区大手町二丁目2番1号 石川島播磨重工業株式会社内 Tokyo (JP). 藤田 浩一 (FUJITA, Kouiti) [JP/JP]; 〒100-8182 東京都千代田区大手町二丁目2番1号 石川島播磨重工業株式会社内 Tokyo (JP). 今井 功 (IMAI, Isao) [JP/JP]; 〒100-8182 東京都千代田区大手町二丁目2番1号 石川島播磨重工業株式会社内 Tokyo (JP). 東松 剛 (TOSHO, Tsuyoshi) [JP/JP]; 〒059-0013 北海道登別市幌別町6-1 8-3 Hokkaido (JP). 西池 氏裕 (NISHIIKE, Ujihiro) [JP/JP]; 〒153-0051 東京都目

[続葉有]

(54) Title: THERMOELECTRIC SEMICONDUCTOR MATERIAL, THERMOELECTRIC SEMICONDUCTOR ELEMENT THEREFROM, THERMOELECTRIC MODULE INCLUDING THERMOELECTRIC SEMICONDUCTOR ELEMENT AND PROCESS FOR PRODUCING THESE

(54) 発明の名称: 熱電半導体材料、該熱電半導体材料による熱電半導体素子、該熱電半導体素子を用いた熱電モジュール及びこれらの製造方法



- I...PREPARE METAL MIXTURE COMPOSED OF STOICHIOMETRIC COMPOSITION OF THERMOELECTRIC SEMICONDUCTOR COMPLEX COMPOUND HAVING EXCESS Te ADDED THERETO
- a...MELT IN MELTING CRUCIBLE
- b...SLOWLY COOL BY COOLING ROLL (PERIPHERAL SPEED 5 m/s OR LESS) TO EFFECT SOLIDIFICATION INTO THERMOELECTRIC SEMICONDUCTOR MATERIAL OF 30 μm OR MORE THICKNESS
- c...CHARGE IN MOLD THERMOELECTRIC SEMICONDUCTOR MATERIALS SO AS TO EFFECT LAMINATING THEREOF IN PLATE THICKNESS DIRECTION AND IN SUBSTANTIALLY PARALLEL RELATIONSHIP
- d...HEAT TO 380° TO 500°C AND RETAIN FOR A WHILE SO AS TO EFFECT SINTERING
- IV...APPLY PRESSURE SO THAT SHEAR FORCE IS EXERTED IN MONOAXIAL DIRECTION PARALLEL TO DIRECTION OF THERMOELECTRIC SEMICONDUCTOR MATERIAL LAMINATING

(57) Abstract: Thermoelectric semiconductor material (10) of plate form having Te-rich phases finely dispersed in a complex compound semiconductor phase wherein the directions of extension of C-face of most crystal grains are uniformized is produced by a process comprising preparing a metal mixture composed of  $(\text{Bi-Sb})_2\text{Te}_3$  composition having excess Te added thereto, melting the metal mixture and solidifying the melt on the surface of cooling roll of 5 m/sec or less peripheral speed so that the plate thickness is 30 μm or more. Further, thermoelectric semiconductor material (17) having crystal orientation characteristics such that not only the directions of extension of C-face of hexagonal structure of crystal grains but also the C-axis directions thereof are nearly uniformized is produced by laminating thermoelectric semiconductor materials (10) in the direction of plate thickness, effecting solidification molding thereof into molded item (12) and carrying out plastic deformation of the molded item (12) so that shear force is applied in a monoaxial direction approximately parallel to the main lamination direction of thermoelectric semiconductor materials (10). As a result, an enhancement of thermoelectric performance index can be attained through enhancement of crystalline orientation properties.

(57) 要約:  $(\text{Bi-Sb})_2\text{Te}_3$ 系の組成に対して過剰のTeを加えた金属混合物を調製し、また金属混合物を溶融させた後、周速が5m/秒以下の冷却ロールの表面にて厚さが30μm以上となるよう凝固させて、複化合物半導体相中にTeリッチ相を微細に分散させ且つ大部分の結晶粒のC面の延びる方向が揃った板状の熱電半導体素材10を製造し、さらに熱電半導体素材10を板厚方向に積層し、固化成形して成形体12を形成した後、成形体12を熱電半導体素材10の主な積層方向にほぼ平行な一軸方向に剪断力が作用するように塑性変形させて、結晶粒の六方晶構造のC面の延びる方向と、C軸方向が共にほぼ揃った結晶配向性を有する熱電半導体材料17を製造する。この結果、結晶配向性を高めて熱電性能指数を向上させる。